

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.166.112

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.46557

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 28 décembre 1972, à 14 h 22 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 32 du 10-8-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 11 d 1/00//C 11 d 3/00.

(71) Déposant : HENKEL & CIE., G.M.B.H., résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Lordonnois, B.P. n. 4, 91230 Montgeron.

(54) Détergent contenant des additifs inhibiteurs de ternissement.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 31 décembre 1971, n. P 21 65 898.0 au nom de la demanderesse.*

Il est connu d'ajouter, à des détergents contenant des composés surfactifs, des corps qui améliorent le pouvoir suspensif des bains de lavage. Les corps de ce genre, appelés ci-après inhibiteurs de ternissement, empêchent une résorption de la saillisse 5 lassure détachée sur les surfaces nettoyées. Il s'agit, le plus souvent, de polymères que l'on prépare soit à partir de substances naturelles comme la cellulose, la gélatine ou la colle, soit par polymérisation de composés vinyliques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acétate de vinyle 10 et la vinylpyrrolidone. Les produits de polysulfonation de polymères vinyliques ainsi que les polyesters et polyamides contenant des groupes carboxyle capables de former des sels ont déjà été recommandés aussi comme additifs inhibiteurs de ternissement pour détergents. Mais parmi les composés envisagés, seule la carboxyméthylcellulose a pris une grande importance technique, d'autant 15 plus que, par son action inhibitrice de ternissement, elle surpassé tous les polymères synthétiques connus. Toutefois, l'inconvénient de la carboxyméthylcellulose et de la majorité des polymères synthétiques mentionnés est que leur action inhibitrice 20 de ternissement est limitée aux fibres cellulosiques tandis que, dans le lavage de matières fibreuses synthétiques, de cellulose modifiée chimiquement ou de coton amélioré, ils sont dans une large mesure inefficaces. Cet inconvénient se fait sentir, en particulier, vis-à-vis des textiles blancs, formés de fibres de 25 polyester ou de polyoléfine, de coton apprêté de manière à se passer de repassage et de tissus mixtes formés des fibres synthétiques citées et de fibres cellulosiques, qui ternissent à l'usage malgré un lavage fréquent et peuvent ainsi prendre une mauvaise apparence. Il est vrai que les polyesters et polyamides cités 30 conduisent à une amélioration notable, mais contrairement aux polymères vinyliques, ils peuvent être saponifiés partiellement par des additifs fortement alcalins.

Il était nécessaire de trouver un agent qui ne présente pas les inconvénients ci-dessus.

35 L'invention a pour objet des détergents, contenant au moins un surfactif et au moins un adjuvant actif choisi parmi les phosphates polymères, les complexants et les alcalis détersifs ainsi qu'un composé hydrosoluble de la classe des polymères vinyliques et caractérisés par le fait que le polymère vinylique, 40 présent à raison de 0,1 à 10 % en poids, est formé d'un copoly-

mère de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle en un rapport molaire compris entre 4 : 1 et 1 : 4, ayant un poids moléculaire de 30 000 à 100 000.

La préparation des copolymères peut s'effectuer, de façon connue, par polymérisation de mélanges de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, à l'aide de catalyseurs formateurs de radicaux, en particulier de peroxydes, à des températures de 0 à 120°C, en suspension aqueuse ou en présence de solvants inertes tels que des hydrocarbures saturés ou aromatiques, des halogénohydrocarbures, des éthers ou des esters. Les copolymères sont solubles dans l'eau ou dans des solutions aqueuses de mouillant. Pour les caractériser, on peut se baser sur la viscosité spécifique qui est de 0,1 à 0,25 en solution à 1 % en poids dans l'acétone, de 0,1 à 0,5 dans un mélange à 99 % en poids d'eau et 1 % en poids d'isopropanol et de 0,1 à 0,5 dans une solution aqueuse de NaNO₃ 1n. On utilise de préférence des copolymères dont le rapport molaire vinylpyrrolidone : acétate de vinyle est compris entre 1 : 1 et 3 : 7.

Outre les copolymères susdits, les détergents contiennent des surfactifs usuels, par exemple des surfactifs non ioniques et amphotères et aussi des adjuvants actifs non surfactifs, par exemple des phosphates condensés, des complexants et des alcalis détersifs et éventuellement aussi d'autres adjuvants et additifs usuels dans les compositions de détergents.

Des détersifs appropriés sont ceux du type des sulfonates ou des sulfates, par exemple les alkylbenzènesulfonates, en particulier le n-dodécylbenzènesulfonate et aussi des oléfinesulfonates comme ceux que l'on obtient, par exemple, en sulfuant des monoooléfines aliphatiques primaires ou secondaires au moyen d'anhydride sulfurique gazeux, puis en effectuant une hydrolyse alcaline ou acide, ainsi que des alkanesulfonates comme ceux que l'on peut obtenir en sulfochlorant ou en sulfoxydant des alcanes normaux et ensuite en hydrolysant ou en neutralisant le produit, ou par addition de bisulfite à des oléfines, D'autres corps qui conviennent sont des esters d' α -sulfoacide gras, des sulfates d'alkyle primaires et secondaires ainsi que les sulfates d'alcools à poids moléculaire élevé éthoxylés ou propoxylés.

D'autres composés de cette classe, qui peuvent éventuellement être contenus dans les détergents, sont les éthers

partiels et esters partiels sulfatés à poids moléculaire élevé de polyalcools, par exemple les sels alcalins des éthers monoalkyliques ou monoesters d'acide gras du monoester sulfurique de glycérol ou de l'acide 1,2-dihydroxypropanesulfonique. On peut 5 encore envisager des sulfates d'amides éthoxylées ou propoxylées d'acide gras et d'alkylphénols ainsi que des taurides d'acide gras et des iséthionates d'acide gras.

D'autres surfactifs anioniques sont des savons alcalins d'acides gras, de provenance naturelle ou synthétique, par 10 exemple les savons de sodium des acides gras de coco, de palmiste ou de suif. Comme surfactifs amphotères, on peut envisager des alkylbétaines et en particulier des alkylsulfobétaines, par exemple le 3-(N,N-diméthyl-N-alkylammonium)-propane-1-sulfonate et le 3-(N,N-diméthyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropane-1-sulfonate. 15

Les surfactifs anioniques peuvent être sous forme de sels de sodium, de potassium et d'ammonium et aussi de sels de bases organiques comme la monoéthanamine, la diéthanamine ou la triéthanamine. Dans la mesure où les composés anioniques 20 et amphotères cités contiennent un radical hydrocarbure aliphatic, celui-ci doit, de préférence, être à chaîne droite et contenir 8 à 22 atomes de carbone. Dans les composés qui contiennent un radical hydrocarbure araliphatic, les chaînes alkyle, de préférence non ramifiées, contiennent en moyenne 6 à 16 25 atomes de carbone.

Comme surfactifs non ioniques, on peut envisager, en premier lieu, des dérivés formés par des éthers de polyglycol avec des alcools, acides gras et alkylphénols et qui contiennent 3 à 30 groupes éther de glycol et 8 à 20 atomes de carbone dans 30 le radical hydrocarbure. Des corps qui conviennent particulièrement sont des dérivés d'éther de polyglycol dans lesquels le nombre des groupes éther d'éthylèneglycol est de 5 à 15 et dont les radicaux hydrocarbures dérivent d'alcools primaires à chaîne droite contenant 12 à 18 atomes de carbone ou d'alkylphénols 35 contenant une chaîne alkyle droite de 6 à 14 atomes de carbone. En fixant par addition 3 à 15 moles d'oxyde de propylène sur les éthers de polyéthylèneglycol cités en dernier lieu ou en les convertissant en acétals, on obtient des détergents qui se distinguent par un pouvoir moussant particulièrement faible. 40

D'autres surfactifs non ioniques appropriés sont les

produits hydrosolubles contenant 20 à 250 groupes éther d'éthyleneglycol et 10 à 100 groupes éther de propyléneglycol et formés par addition de polyoxyéthylène au polypropyléneglycol, à 1' éthylènediaminopolypolypropyléneglycol et aux alkylpolypropyléneglycols dont la chaîne alkyle contient 1 à 10 atomes de carbone.

Les composés mentionnés contiennent habituellement, par unité propyléneglycol, 1 à 5 unités éthyléneglycol. On peut aussi utiliser des composés non ioniques du type des oxydes d'amine et des sulfoxydes qui peuvent éventuellement aussi être éthoxylés.

10 Les adjuvants actifs comprennent les tripolyphosphates, en particulier le triphosphate pentasodique. Les triphosphates peuvent aussi être sous forme de mélange avec des phosphates plus fortement condensés comme les téraphosphates ou leurs produits d'hydrolyse, comme les pyrophosphates acides ou neutres.

15 Les phosphates condensés peuvent aussi être remplacés, totalement ou partiellement, par des acides aminopolycarboxyliques organiques, doués d'action complexante. Ils comprennent, en particulier, les sels alcalins des acides nitrilotriacétique et éthylènediaminetétraacétique. D'autres corps qui conviennent sont les sels de l'acide diéthylénetriaminepentaacétique et des homologues supérieurs des acides aminopolycarboxyliques mentionnés. On peut, par exemple, préparer ces homologues en polymérisant un ester, une amide ou un nitrile de l'acide aziridinoacétique et en saponifiant ensuite pour former des sels carboxyliques, ou en faisant réagir des polyamines d'un poids moléculaire de 500 à 10 000 sur des sels d'acide chloracétique ou bromacétique en milieu alcalin. D'autres acides aminopolycarboxyliques appropriés sont des acides poly-(éthylène-iminoacétiques) et poly-(éthylène-iminotricarballyliques) d'un poids moléculaire moyen de 500 à 500 000, que l'on peut obtenir de façon analogue aux dérivés N-acétiques.

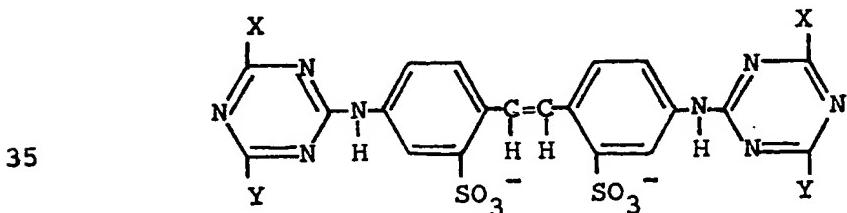
Des sels d'acide polyphosphonique, doués d'action complexante, peuvent aussi être présents, par exemple les sels alcalins des acides aminopolyphosphoniques, en particulier de l'acide amino-tris-(méthylénephosphonique), de l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique, de l'acide méthylénephosphonique, de l'acide éthylènediphosphonique ainsi que les sels des homologues supérieurs des acides polyphosphoniques cités. Des mélanges des complexants susdits sont utilisables aussi.

40 Comme alcalis détersifs, on peut envisager, par exem-

ple, des silicates alcalins, en particulier un silicate de sodium dans lequel le rapport $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ est compris entre 1 : 3,5 et 1 : 1. D'autres alcalis détersifs appropriés sont des carbonates, bicarbonates et borates de sodium ou de potassium. La 5 quantité de substances à réaction alcaline, y compris les silicates alcalins et les phosphates, doit être calculée de façon telle que le pH d'une lessive prête à servir soit de 9 à 12 pour le gros linge et de 6 à 9 pour le linge fin.

Comme autre ingrédient, on peut utiliser des décolorants cédant de l'oxygène comme les perborates, percarbonates, 10 perpyrophosphates et persilicates alcalins, ainsi que le perhydrate d'urée. On utilise, de préférence, le perborate de sodium tétrahydraté. Pour stabiliser les composés peroxygénés, les agents peuvent contenir du silicate de magnésium, par exemple à 15 raison de 3 à 30 % du poids de perborate. Des agents pouvant servir au lavage de textiles à des températures inférieures à 70°C, dits détergents à froid, peuvent contenir comme constituants de poudre des activateurs de décoloration choisis parmi les composés N-acylés et O-acylés, en particulier la tétraacétyl-20 éthylènediamine ou le tétraacétylglycolurile. Les particules de poudre formées de l'activateur de décoloration ou du composé peroxygéné peuvent être revêtues de substances d'enrobage telles que des polymères hydrosolubles, des acides gras ou des sels appliqués par granulation, comme les silicates alcalins, le sulfate 25 de sodium ou l'hydrogénophosphate disodique, qui évitent une interaction entre le composé peroxygéné et l'activateur pendant le stockage.

Les détergents peuvent contenir en outre des azurants optiques, en particulier des dérivés de l'acide diaminostilbène-30 disulfonique ou des sels alcalins de ceux-ci, répondant à la formule :



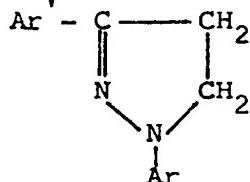
dans laquelle X et Y représentent des substituants NH_2 , $\text{NH}-\text{CH}_3$, 35 $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_2$, morpholino, diméthylmorpholino, $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, OCH_3 , Cl , X et Y pouvant être semblables ou différents. Des composés particulièrement

2166112

appropriés sont ceux où X représente un groupe anilino et Y un groupe diéthanolamino ou morpholino.

On peut encore envisager des azurants optiques du type des diarylpyrazolines répondant à la formule :

5



- 10 dans laquelle Ar et Ar' désignent des radicaux aryle, par exemple phényle, biphenyle ou naphtyle, qui peuvent porter d'autres substituants tels que des groupes hydroxyle, alcoxyle, hydroxyalkyle, amine, alkylamine, acylamine, carboxyle, acide sulfonique et sulfonamide ou des atomes d'halogène. On utilise, de préférence, un dérivé de 1,3-diarylpyrazoline dans lequel le radical Ar représente un groupe p-sulfonamidophényle et le radical Ar' représente un groupe p-chlorophényle. D'autres azurants appropriés sont ceux du type des naphtotriazolyl-stilbènesulfonates, de l'éthylène-bis-benzimidazole, de l'éthylène-bis-benzoxazole, du thiophène-bis-benzoxazole, des dialkylaminocoumarines et du cyanoanthracène. On peut aussi utiliser des mélanges d'azurants optiques.

Les agents peuvent, en outre, contenir des enzymes de la classe des protéases, des lipases et des amylases ou leurs mélanges. Des substances actives enzymatiques particulièrement appropriées sont celles qui sont tirées de souches bactériennes ou de champignons comme le *Bacillus subtilis* et le *Streptomyces griseus* et qui résistent relativement aux alcalis, aux composés peroxygénés et aux surfactifs anioniques et ne sont pas encore inactivées notamment à des températures de 50 à 70°C.

D'autres constituants, que peuvent contenir les agents selon l'invention, sont des sels neutres, en particulier le sulfate de sodium, des substances bactériostatiques telles que des éthers et thioéthers de phénol halogénés, des carbanilides et salicylanilides halogénées ainsi que des diphénylméthanes halogénés et, en outre, des colorants et des parfums.

Les agents liquides peuvent, en outre, contenir des substances hydrotropes et des solvants, par exemple des sels alcalins de l'acide benzènesulfonique, des acides toluènesulfoniques ou xylènesulfoniques, l'urée, le glycérol, le polyglycérol

le diglycol ou le triglycol, le polyéthylèneglycol, l'éthanol, l'isopropanol et les éthers-alcools.

Eventuellement, les détergents peuvent encore contenir des inhibiteurs de mousse connus, tels que des acides gras saturés ou savons alcalins de ceux-ci contenant 20 à 24 atomes de carbone, des esters d'acide gras ou triglycérides à poids moléculaire élevé ou des trialkylmélamines.

Pour augmenter encore le pouvoir suspensif, on peut ajouter d'autres inhibiteurs de ternissement connus, en particulier le cellulose-glycolate de sodium (carboxyméthylcellulose). L'utilisation conjointe des copolymères selon l'invention et du celluloseglycolate est avantageuse, en particulier dans le nettoyage de textiles formés de tissus mixtes contenant des fibres cellulosiques et des fibres synthétiques.

La composition qualitative et quantitative des détergents dépend, dans une large mesure, de leur domaine d'utilisation. La teneur en inhibiteurs de ternissement utilisables selon l'invention est de 0,1 à 10 % et de préférence de 0,2 à 5 % en poids dans les détergents composés. La différence de 90 à 99,9 % et de préférence de 95 à 99,8 % en poids représente d'autres constituants de détergent dont la composition quantitative peut correspondre au schéma suivant (% en poids) :

1 à 40 % d'au moins un composé choisi parmi les surfactifs anioniques, non ioniques et amphotères,

25 10 à 80 % d'au moins un adjuvant actif non surfactif exerçant une action de renforcement de détergence ou une action complémentaire,

30 10 à 50 % d'un composé peroxygéné, en particulier de perborate de sodium contenant de l'eau de cristallisation ou anhydre, ainsi que de mélanges de ces composés et de stabilisants ou acteurs,

0,1 à 20 % d'autres adjuvants et additifs.

Les surfactifs peuvent comprendre jusqu'à 100 % et de préférence 5 à 70 %, de composés du type des sulfonates et/ou 35 sulfates, jusqu'à 100 % et de préférence 5 à 40 % de composés non ioniques du type des éthers de polyglycol et jusqu'à 100 % et de préférence 10 à 50 % de savon. Les adjuvants actifs peuvent comprendre jusqu'à 100 % et de préférence 25 à 95 % de triphosphates alcalins et de mélanges de ceux-ci et de pyrophosphates alcalins, jusqu'à 100 % et de préférence 5 à 50 % d'un

sel alcalin d'un complexant qui peut être un acide polyphosphonique, l'acide nitrilotriacétique, l'acide éthylènediaminetétracétique et jusqu'à 100 % et de préférence 5 à 75 % d'au moins un composé choisi parmi les silicates, carbonates et borates alcalins.

Les autres adjuvants et additifs comprennent, en particulier, outre les azurants optiques, les inhibiteurs de mousse qui peuvent être présents dans les agents selon l'invention à raison de 5 % au maximum, de préférence 0,2 à 3 % et, en outre, 10 les enzymes qui peuvent être présentes à raison de 5 % au maximum et de préférence de 0,2 à 3 % et la carboxyméthylcellulose dont la proportion peut être de 5 % au maximum et de préférence de 0,2 à 3 %.

Exemples

15 On vérifie l'action inhibitrice de ternissement des composés décrits aux exemples suivants par la méthode connue de "redéposition de salissures" (voir H. Stüpel, "Textil-Praxis", volume 3, page 264 (1954)). Dans une machine à laver de laboratoire (marque commerciale "Lauder-Ometer"), on lave jusqu'à 3 20 fois, pendant 30 minutes, quatre chiffons du tissu à étudier pesant au total 8,3 g en même temps que 1,3 g d'un fil de coton sali artificiellement. Ensuite, on détermine la réflectance avec un photomètre (marque commerciale "Elrepho" de Carl Zeiss, avec filtre n° 6).

25 Le mélange de poussière et de sébum que l'on utilise pour salir le fil de coton et qui est proche de la pratique, comprend du kaolin, du noir d'oxyde de fer, du noir de carbone et du sébum synthétique (comprenant 1/3 d'acides gras, 1/3 de graisse et 1/3 d'hydrocarbures). Après salissure, le fil de coton contient environ 11 % de pigments et environ 2 % de sébum.

On utilise un détergent de la composition suivante (% en poids) :

35 8 % de n-dodécylbenzènesulfonate de sodium
 3 % d'alcool oléyle contenant 10 groupes éther d'éthylène-glycol
 3 % de savon sodique d'acides gras saturés en C₁₂ à C₂₂
 40 % de triphosphate pentasodique
 22 % de perborate de sodium
 3,5 % de silicate de sodium (Na₂O : SiO₂ = 1 : 3,3)
40 2,5 % de silicate de magnésium

0,2 % de nitrilotriacétate de sodium
0,3 % d'azurants optiques.

On ajoute à cet agent 4 % d'inhibiteurs de ternissement.
Le complément à 100 % est représenté par le sulfate de sodium.

5 La concentration d'application des détergents est de 5 g/l, la dureté de l'eau correspond à 100 mg/l de CaO. On lave entre 40 et 60°C les échantillons de textiles formés de tissu synthétique ainsi que les tissus mixtes de coton amélioré et de fibres synthétiques, on lave à 95°C ceux de coton amélioré. Le 10 rapport de poids de la matière textile au bain de lavage (rapport de bain) est respectivement de 1 : 30 et de 1 : 12. Après une durée de lavage de 30 minutes, on rince quatre fois les échantillons de textile à l'eau distillée. Après trois traitements de lavage, on détermine le degré de blancheur des échantillons par 15 voie photométrique. Aux fins de comparaison, on effectue des essais de lavage sans utiliser d'inhibiteur de ternissement. Les résultats sont récapitulés au tableau ci-après.

Les valeurs de réflectance montrent que lorsqu'on applique les polymères selon l'invention, il se produit dans toutes 20 les expériences un ternissement moindre des fibres textiles. Si, au lieu des agents selon l'invention, on utilise la carboxyméthylcellulose, on n'obtient pour les tissus de fibres synthétiques ou de coton apprêté aucune amélioration notable relativement à la valeur de comparaison sans inhibiteur de ternissement, c'est-à-dire que l'augmentation des valeurs de réflectance est inférieure à 1 %.

On utilise les polymères suivants :

A - Copolymère formé de 70 moles % de vinylpyrrolidone et 30 moles % d'acétate de vinyle ; viscosité spécifique (1 g dans 100 g 30 de solvant) :

dans l'acétone : 0,136

dans le mélange eau/isopropanol (99 : 1 en poids) : 0,235

dans une solution 1n de NaNO₃ : 0,225.

B - Copolymère formé de 60 moles % de vinylpyrrolidone et 40 moles % d'acétate de vinyle ; viscosité spécifique :

dans l'acétone : 0,235

dans le mélange eau/isopropanol : 0,293

dans une solution 1n de NaNO₃ : 0,315.

C - Copolymère formé de 50 moles % de vinylpyrrolidone et 50 moles % d'acétate de vinyle ; viscosité spécifique :

dans l'acétone : 0,136

dans le mélange eau/isopropanol : 0,168

dans une solution 1n de NaNO_3 : 0,163.

- D - Copolymère formé de 30 moles % de vinylpyrrolidone et 70 moles % d'acétate de vinyle ; viscosité spécifique dans l'acétone : 0,136 (n'est pas complètement soluble dans le mélange eau/isopropanol, donne un trouble dans NaNO_3).

	Matière textile, température de lavage, rapport de bain	Nombre des ex- périen- ces	Valeurs de réflectance				
			A	B	Copoly- mère	D	sans ad- ditif
10	1 Coton fortement amélioré, 95°C, 1 : 12	1	60,7	61,1	62,1	62,4	60,1
		3	58,4	58,1	60,4	62,2	53,4
15	2 Polypropylène, 95°C, 1 : 30	1	38,9	38,4	43,8	40,1	35,0
		3	29,8	28,6	38,1	29,9	22,9
20	3 Polyester, 60°C, 1 : 30	1	67,3	65,3	75,6	74,9	58,8
		3	60,8	61,1	75,9	75,0	47,6
25	4 Polyamide, 60°C, 1 : 30	1	77,1	77,4	77,5	77,6	76,8
		3	—	—	—	—	—
25	5 Polyacrylonitrile, 40°C, 1 : 30	1	77,5	76,2	77,7	78,1	72,5
		3	75,7	73,4	76,2	75,6	71,5
25	6 Tissu mixte de polyester et de coton amélioré, 60°C, 1 : 30	1	—	—	76,6	76,6	74,8
		3	—	—	78,6	79,8	73,8

REVENDICATIONS

- 1.- Détergents contenant au moins un surfactif et au moins un adjuvant actif choisi parmi les phosphates polymères, les complexants et les alcalis détersifs ainsi qu'un composé hydro-soluble de la classe des polymères vinyliques et caractérisés par le fait que le polymère vinylique présent à raison de 0,1 à 10 % en poids est formé d'un copolymère de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle en un rapport molaire compris entre 4 : 1 et 1 : 4, ayant un poids moléculaire de 30 000 à 100 000.
- 5 10 2.- Détergents selon la revendication 1, caractérisés par le fait que le rapport molaire vinylpyrrolidone : acétate de vinyle dans les copolymères est compris entre 1 : 1 et 3 : 7.
- 15 3.- Détergents selon les revendications 1 et 2, caractérisés par le fait qu'ils contiennent au maximum 5 % en poids et de préférence 0,2 à 3 % en poids de carboxyméthylcellulose.